

*На правах рукописи*



**Гарипов Ранис Рамисович**

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И  
УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР**

1.3.11 – Физика полупроводников

**АВТОРЕФЕРАТ**  
на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Казань – 2024

Работа выполнена в ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», в обособленном структурном подразделении «Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского», в лаборатории физики углеродных наноструктур и композитных систем

Научный руководитель: Хантимеров Сергей Мансурович  
кандидат физико-математических наук,  
руководитель КФТИ – обособленного структурного  
подразделения ФИЦ КазНЦ РАН

Официальные  
оппоненты: Лебедев Николай Геннадьевич  
доктор физико-математических наук, профессор,  
профессор кафедры теоретической физики и волновых  
процессов ФГАОУ ВО «Волгоградский  
государственный университет»;

Тимеркаев Борис Ахунович  
доктор физико-математических наук, профессор,  
заведующий кафедрой общей физики ФГБОУ ВО  
«Казанский национальный исследовательский  
технический университет им. А. Н. Туполева – КАИ»

Ведущая организация: ФГБУН «Федеральный исследовательский центр  
химической физики им. Н.Н. Семенова Российской  
академии наук», г. Москва

Защита состоится «19» апреля в 14 часов 00 минут на заседании  
диссертационного совета 24.2.310.01, созданного на базе ФГБОУ ВО  
«Казанский государственный энергетический университет», по адресу: 420066,  
г. Казань, ул. Красносельская, 51, ауд. Д-224, тел.: (843)5194220

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, с указанием контактных данных и  
заверенных печатью учреждения, просим направлять по адресу: 420066,  
г. Казань, ул. Красносельская, 51, КГЭУ, Ученому секретарю диссертационного  
совета 24.2.310.01

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке КГЭУ по адресу: 420066,  
г. Казань, ул. Красносельская, 51 и на официальном сайте КГЭУ:  
<https://kgeu.ru/Diss/Dissertant/198?idDiss=150>

Автореферат разослан « \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2024 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета, д.ф.-м.н.



Калимуллин Рустем Ирекович

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Одной из актуальных задач современного материаловедения является синтез и разработка новых материалов с заданными физико-химическими свойствами. Среди таких материалов особое внимание привлекают композиционные материалы, основанные на использовании полимеров и углеродных наноструктур, особое место среди которых занимают углеродные нанотрубки (УНТ). Углеродные нанотрубки благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам являются объектами интенсивных фундаментальных и прикладных исследований. Введение в материал даже незначительного количества УНТ позволяет повысить механическую прочность, износостойкость, химическую устойчивость и в широких пределах варьировать электропроводность материала.

При введении углеродных нанотрубок в различные среды основной проблемой является сложность получения их равномерного распределения в объеме модифицируемого материала, что обусловлено склонностью УНТ к коагуляции и образованию агломератов из-за их высокой поверхностной энергии. Кроме того, после каталитического синтеза УНТ содержат примеси в виде остаточных частиц катализатора (металлов подгруппы железа) как в чистом виде, так и в виде карбидов, а также различных форм аморфного углерода. Образование карбидов металлов обусловлено самим механизмом роста УНТ.

Для эффективного введения нанотрубок в состав различных материалов необходима их предварительная очистка и функционализация. Наиболее эффективным методом очистки и функционализации УНТ в настоящее время считается термохимическая обработка. Термохимическая обработка нанотрубок позволяет, с одной стороны, снизить количество примесей в образцах, с другой – снизить поверхностную энергию УНТ за счет формирования на поверхности нанотрубок различных функциональных групп. В зависимости от типа нанотрубок (ОУНТ или МУНТ) применяются различные способы термохимической обработки. Однако в процессе такой обработки часто имеют место деструктивные процессы, приводящие к разрушению проводящей структуры нанотрубок [1]. Поэтому существует необходимость применения «щадящих» режимов для обработки УНТ и новых подходов при модификации материалов. Кроме того, важное значение имеет влияние условий обработки углеродных нанотрубок на их структуру и перколяционную структуру композиционных материалов на их основе. Следует заметить, что углеродные нанотрубки преимущественно имеют полупроводниковый тип проводимости, поэтому образуемые ими перколяционные каналы в композиционных материалах на основе диэлектриков будут представлять собой большое количество контактов типа полупроводник-диэлектрик-полупроводник.

Таким образом, задача создания и исследования композитных структур на основе полимеров и углеродных нанотрубок с заданными физико-химическими

свойствами, несомненно, представляет собой актуальное направление в современном материаловедении.

Актуальность выбранной тематики подтверждается также тем, что настоящая работа выполнялась при финансовой поддержке РФФИ (проект № № 18-48-160021 р\_а) и индивидуальных грантов Фонда содействию развития малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «УМНИК 2017» (проект №12765ГУ/2017) и Инвестиционно-венчурного фонда Республики Татарстан в рамках XIV конкурса «Пятьдесят лучших инновационных идей для Республики Татарстан» по направлению «Молодежный инновационный проект» (проект №113/117/2018).

### **Методология и методы научных исследований**

**Объекты исследования:** одностенные углеродные нанотрубки марки «TUBALL», многостенные углеродные нанотрубки марки «LUCAN BT 1001M», композиционные материалы на основе эпоксидной смолы ЭД-20, полиметилметакрилата и функционализированных углеродных нанотрубок.

**Предмет исследования:** структура и электрофизические свойства композитов на основе полимерных материалов и углеродных наноструктур.

**Цель исследования:** разработка оригинальных методик создания композиционных материалов на основе реактопластов и углеродных нанотрубок и установление закономерностей изменения их электрофизических свойств в зависимости от условий обработки УНТ, а также методов приготовления данных композиционных материалов.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи:**

1. Разработка методики очистки и функционализации углеродных нанотрубок, обеспечивающей минимальное воздействие на их структуру в процессе обработки.

2. Установление влияния различных окислительных составов на структуру и свойства углеродных нанотрубок и электропроводность полимерных композитов на их основе.

3. Разработка методики введения углеродных нанотрубок в полимерную матрицу, обеспечивающей равномерное распределение наполнителя в полимерной матрице и получение композиционных материалов с заданными электропроводящими свойствами.

4. Установление механизмов переноса носителей заряда в образцах композиционного материала и определение порога перколяции.

5. Установление влияния внешних электрических полей, прикладываемых в процессе формирования композиционных материалов, на их электропроводящие свойства.

**Теоретическая значимость работы** заключается в получении новых знаний о влиянии условий обработки углеродных нанотрубок на их структурные свойства и электрофизические свойства полимерных композиционных материалов на их основе, взаимодействии наполнителя с матрицей модифицируемого материала и механизмах формирования перколяционной структуры в композиционных материалах.

**Практическая значимость работы** заключается в разработке оригинальных методик создания композиционных материалов на основе реактопластов и углеродных нанотрубок для получения электропроводящих, антистатических и экранирующих материалов и покрытий с заданной величиной электропроводности.

**На защиту выносятся следующие положения:**

1. Методика одностадийной жидкофазной очистки и ковалентной функционализации углеродных нанотрубок без кипения в растворах окислительных сред в течение короткого времени (не более двух часов), обеспечивающая сохранение их структуры.

2. Электропроводность полимерных композиционных материалов на основе углеродных нанотрубок, обработанных в смесях  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ , ниже, чем у образцов на основе необработанных нанотрубок, а у образцов, обработанных в смесях  $\text{HNO}_3:\text{HCl}$  и  $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2$ , выше при одинаковых концентрациях наполнителя в полимерной матрице.

3. Оригинальная методика введения углеродных нанотрубок в полимерную матрицу, обеспечивающая равномерное распределение наполнителя в полимерной матрице и получение композиционных материалов с заданными электропроводящими свойствами, которая, в отличие от существующих способов (введение углеродных нанотрубок в виде порошка или в виде дисперсий в растворителе), заключается во введении в полимерную матрицу пасты (нанотрубки/растворитель), получаемую путем фильтрации однородной дисперсии углеродных нанотрубок в растворителе.

4. Перенос носителей заряда в композиционном материале на основе эпоксидной смолы и функционализированных одностенных углеродных нанотрубок при концентрациях нанотрубок до 1 вес.% осуществляется по перколяционным каналам по механизму туннелирования, индуцированного флуктуациями напряжения на туннельном переходе.

5. Электрические поля, прикладываемые в процессе отверждения композиционного материала на основе эпоксидной смолы и углеродных нанотрубок, позволяют повысить электропроводность композиционного материала за счет перераспределения и переориентации углеродных нанотрубок в полимерной матрице с образованием перколяционной структуры.

**Достоверность** результатов работы определяется комплексным характером выполненных экспериментальных исследований, использованием современного оборудования, тщательным выбором образцов и всех деталей эксперимента, многократной повторяемостью экспериментальных результатов, теоретическим обоснованием экспериментальных результатов.

**Апробация работы.**

Результаты проведенных исследований были представлены в виде устных и стендовых докладов на международных и всероссийских конференциях, форумах и симпозиумах: 4-м и 5-м междисциплинарных научных форумах с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, 2018, 2019), Международной молодежной научной конференции «Тинчуринские чтения – 2020: Энергетика и цифровая трансформация»

(Казань, 2020), Международной научной конференции «Advanced Carbon Nanostructures» (Санкт-Петербург, 2021), Международном семинаре «Фазовые переходы и неоднородные состояния в оксидах» (Казань, 2022).

### **Публикации**

Основные результаты диссертации опубликованы в 11 работах, из них 4 статьи в российском и зарубежных рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ и приравненных к ним, две статьи в рецензируемом журнале, индексируемом в РИНЦ, а также в материалах и тезисах вышеперечисленных конференций.

### **Личный вклад автора**

Участие в обсуждении цели и задач представленной работы; разработка физико-химических основ методики получения функционализированных углеродных нанотрубок и полимерных композиционных материалов на их основе; изготовление образцов функционализированных углеродных нанотрубок и полимерных композиционных материалов на их основе; разработка и создание специальных разборных ячеек при помощи FDM 3d принтера для исследования электропроводящих свойств образцов композиционного материала; обработка, анализ и интерпретация экспериментальных данных; участие в написании, оформлении и подготовке статей к печати.

### **Соответствие диссертации научной специальности**

Диссертация соответствует специальности 1.3.11. Физика полупроводников. Представленные в ней результаты соответствуют пункту 1 паспорта специальности «Физические основы технологических методов получения полупроводниковых материалов, композитных структур, структур пониженной размерности», пункту 4 «Поверхность и граница раздела полупроводников, полупроводниковые гетероструктуры, контактные явления» и пункту 6 «Электронный транспорт в полупроводниках и композиционных полупроводниковых структурах».

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка авторской и цитируемой литературы; содержит 136 страниц текста, включает 57 рисунков и 4 таблицы. Библиография содержит 145 наименований.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обосновывается актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы, приведены основные положения, выносимые на защиту, показана новизна работы, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, определен личный вклад автора работы, а также приведены сведения об апробации работы, ее структуре и объеме.

**В первой главе** приведен краткий литературный обзор физико-химических свойств углеродных нанотрубок, особенностей их очистки и функционализации, а также особенностей получения электропроводящих полимерных композиционных материалов на их основе. Заключительная часть

первой главы посвящена механизмам переноса носителей заряда в композиционных материалах.

**Во второй главе** рассматриваются экспериментальные методы и установки, использованные в ходе работы над диссертацией. В данной главе приводится также описание образцов, использованных в работе, и оригинальные методики получения функционализированных углеродных нанотрубок и полимерных композитов на их основе.

Функционализация углеродных нанотрубок осуществлялась путем жидкофазного окисления нанотрубок в смесях различных окислителей в течение 1,5 часов при температуре 70°C при ультразвуковом воздействии, с дальнейшей фильтрацией, промывкой дистиллированной водой и сушкой путем выпаривания остатков жидкости. Соотношение УНТ к окислителю составляло 1 мг нанотрубок на 10 мл окислителя. Термохимическая обработка углеродных нанотрубок проводилась в одну стадию, т.е. УНТ обрабатывались в окислителях один раз.

Для приготовления образцов композиционного материала одностенные УНТ (ОУНТ) диспергировались в изопропиловом спирте в соотношении 1 мг нанотрубок на 10 мл изопропилового спирта в течение 1 ч, отфильтровывалась до состояния пасты и вводилась в эпоксидную смолу ЭД-20 и перемешивалась. Удаление остатков изопропилового спирта осуществлялось в вакуумной камере в течение 20 часов при температуре 40°C и давлении 0,05 МПа. После удаления изопропилового спирта полученная смесь перемешивалась с отвердителем ТЕТА, дегазировалась и заливалась в ячейку размерами 10x10x10 мм.

Для исследования влияния внешних электрических полей, прикладываемых в процессе формирования композиционного материала, на морфологию и электропроводящие свойства композиционного материала на основе эпоксидной смолы и углеродных нанотрубок были изготовлены образцы в виде конденсатора. То есть композиционный материал заливался в ячейку с двумя электродами, и отверждение образцов происходило в переменном (АС) или постоянном (DC) электрическом поле. Полученные образцы представляли собой конденсатор с исследуемым материалом толщиной 3 мм и площадью контакта с электродами 100 мм<sup>2</sup>.

**В третьей главе** представлены результаты по исследованию влияния термохимической обработки на физико-химические свойства углеродных нанотрубок [1-3, 5, 7, 8].

Методом рентгеноструктурного анализа были исследованы исходные и обработанные в различных окислителях по одностадийной методике термохимической обработки углеродные нанотрубки и установлено, что обработка нанотрубок позволяет снижать содержание металлических примесей в образцах. Для установления фазового состава металлических примесей в образцах был проведен полнопрофильный анализ дифрактограмм по методу Ритвельда [2] и было установлено, что в зависимости от состава окислителя, использованного для обработки ОУНТ, меняется эффективность удаления определенного типа примеси.

Исследование состояния поверхности функционализированных многостенных УНТ (МУНТ) методом ИК-спектроскопии позволило установить, что в зависимости от состава окислителей, используемых для обработки углеродных нанотрубок, на их поверхности может формироваться разное количество кетонных, гидроксильных и эфирных функциональных групп [3]. При этом функционализация нанотрубок осуществлялась за одну стадию обработки при температурах ниже температуры кипения окислителей и в течение достаточно короткого времени (1,5 часа). Было показано, что даже в случае применения разбавленных окислителей на поверхности УНТ удается сформировать функциональные группы.

Методом просвечивающей электронной микроскопии было установлено, что обработка УНТ позволяет снижать содержание примесей в образцах за одну стадию термохимической обработки (рисунок 1), а дополнительная стадия обработки нанотрубок может быть недостаточно эффективной или приводить к разрушению ОУНТ (рисунок 1, в).

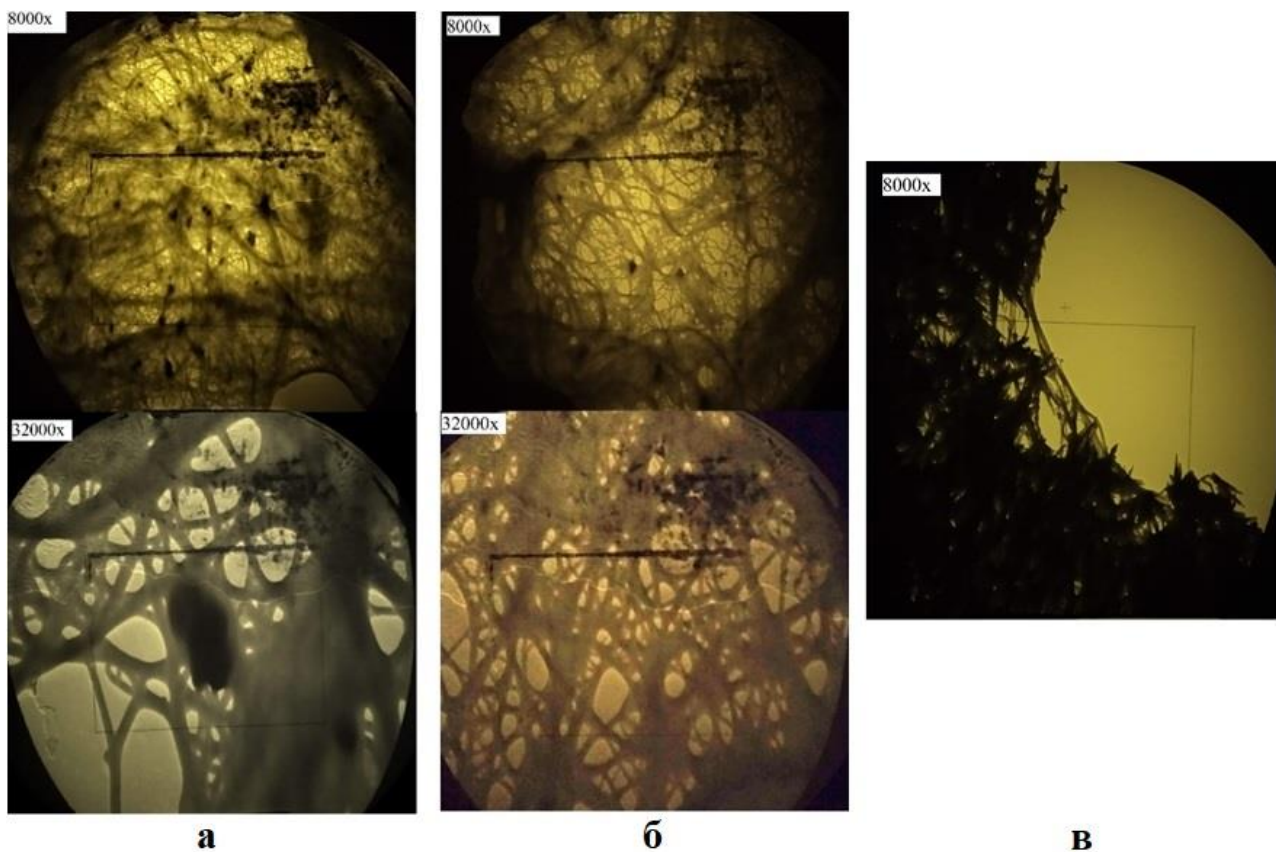


Рисунок 1 – Микрофотографии образцов ОУНТ: *а* – необработанные ОУНТ; *б* – обработанные в водном растворе смеси азотной и соляной кислот; *в* – ОУНТ после двух стадий обработки в водном растворе смеси азотной и соляной кислот и отжига

Для исследования структурных изменений в образцах ОУНТ после их термохимической обработки проводилось исследование методом спектроскопии комбинационного рассеяния света и оценивалось соотношение интенсивностей упорядоченной (G-полоса в области  $1540-1590\text{ см}^{-1}$ ) и разупорядоченной (D-полоса в области  $1320-1350\text{ см}^{-1}$ ) фаз (рисунок 2, *а*), т.е.



$I_G/I_D$ . На рисунке 2, б показана гистограмма изменения соотношений интенсивностей G и D-полос каждого образца относительно исходного.

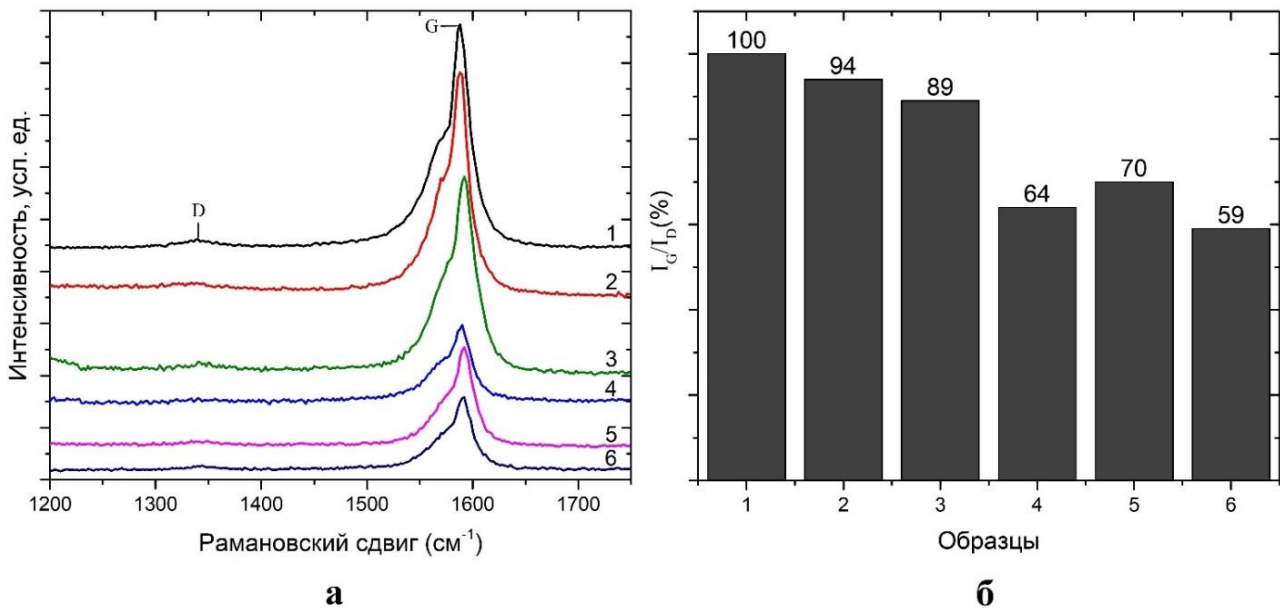


Рисунок 2 – а – спектры комбинационного рассеяния света исследованных образцов ОУНТ; б – гистограмма соотношений интенсивностей G и D-полос образцов

Из гистограммы (рисунок 2, б) видно, что самое высокое значение  $I_G/I_D$  соответствует исходным ОУНТ. Применение окислительной обработки приводит к снижению величины  $I_G/I_D$ . А образцы 4 и 6 характеризуются наименьшим соотношением  $I_G/I_D$ , что связано с применением смеси раствора, состоящего из активных по отношению к углероду окислителей.

Таким образом, была показана эффективность разработанной методики одностадийной термохимической обработки для очистки и функционализации углеродных нанотрубок.

**В четвертой главе** представлены результаты по исследованию влияния термохимической обработки УНТ на их распределение в композиционном материале и его электрофизические свойства [1, 9].

Для исследования распределения углеродных нанотрубок в композиционном материале ПММА растворялся в хлороформе и смешивался с дисперсией функционализированных УНТ в хлороформе. Полученную смесь наносили на стеклянную или кремниевую пластину и устанавливали на оси электродвигателя так, чтобы его поверхность была перпендикулярна оси вращения, и на несколько секунд включалось вращение (до 3000 об/мин).

Методами просвечивающей оптической и сканирующей электронной микроскопии были исследованы образцы композиционного материала на основе обработанных и необработанных углеродных нанотрубок с концентрациями нанотрубок 0,1 вес.% (рисунки 3, а и б) и 1 вес.% (рисунок 3, в).

Из микрофотографий видно, что методика обработки углеродных нанотрубок и их введения в полимеры обеспечивает деагломерирование УНТ и

их равномерное распределение в полимерной матрице как при малых, так и при высоких концентрациях наполнителя.

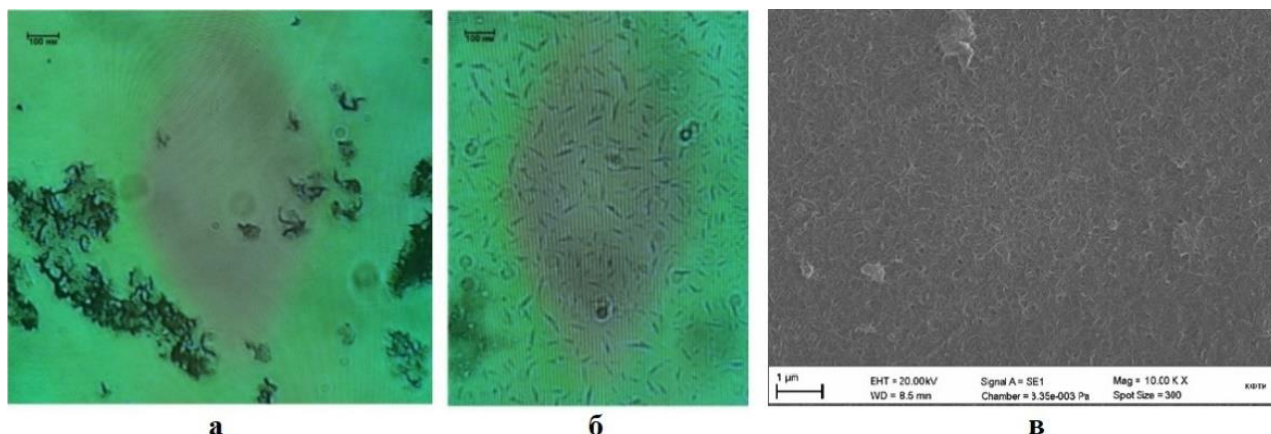


Рисунок 3 – Микрофотографии образцов композиционного материала: *a* – с концентрацией необработанных УНТ 0,1 вес.%; *б* – с концентрацией обработанных УНТ 0,1 вес.%; *в* – с концентрацией обработанных УНТ 1 вес.%

Исследование концентрационных зависимостей электропроводности образцов композиционного материала на основе полимера и углеродных нанотрубок, обработанных в различных растворах, проводилось методом ван дер Пау на постоянном токе (рисунок 4).

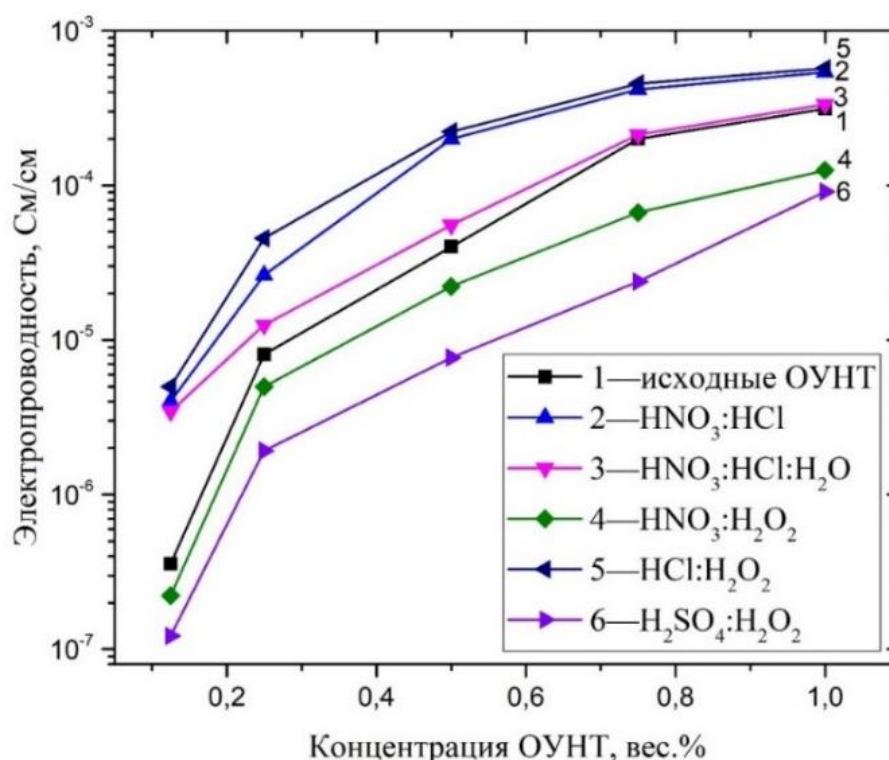


Рисунок 4 – Концентрационные зависимости электропроводности образцов композиционного материала на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и одностенных углеродных нанотрубок

Из концентрационной зависимости электропроводности можно заметить, что для концентрации 0,1 вес. % ОУНТ разница в электропроводности образцов

между минимальным и максимальным значением составляет почти два порядка. По мере повышения концентрации углеродных нанотрубок разница в электропроводности для части образцов снижается, но остается все еще значительной. При сравнении электропроводностей образцов композиционного материала относительно образца, полученного на основе необработанных ОУНТ, можно заметить, что электропроводность образцов напрямую зависит от способа обработки нанотрубок. В частности, в случае образцов композиционного материала на основе ОУНТ, обработанных в  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ , при минимальной концентрации ОУНТ электропроводность ниже на 38% и 66% соответственно, а при концентрации 1 вес.% – на 60% и 71%.

Таким образом, было установлено, что разработанная методика введения углеродных нанотрубок в полимерную матрицу позволяет получать композиционные материалы с заданной величиной электропроводности. Было обнаружено, что электропроводность композиционных материалов в зависимости от условий функционализации углеродных нанотрубок может быть как выше, так и ниже электропроводности композитов на основе нефункционализированных нанотрубок при тех же концентрациях наполнителя.

**В пятой главе** представлено описание усовершенствованной методики термохимической обработки углеродных нанотрубок и получения на их основе полимерных композиционных материалов с заданной величиной электропроводности, которая заключается в: 1) обработке углеродных нанотрубок в смесях окислителей или в их водных растворах при температурах ниже температуры кипения раствора при ультразвуковом воздействии в течение 1-1,5 часов; 2) диспергировании функционализированных углеродных нанотрубок при помощи лабораторного блендера и ультразвукового диспергатора в растворителе, совместимом с полимерным связующим, и получении проводящей пасты (УНТ/растворитель) путем фильтрации; 3) введении проводящей пасты в полимерное связующее и перемешивание быстроходным смесителем и удалении из полученной композиции остатков растворителя путем сушки. В соответствии с данной методикой были изготовлены образцы композиционного материалы и исследованы механизмы переноса носителей заряда [11] и особенности образования в них перколяционной структуры во внешних электрических полях [4, 6, 10].

Была исследована концентрационная зависимость электропроводности образцов композиционного материала №5 (рисунок 5) и определен порог перколяции, который составил 0,006 вес.% ОУНТ (рисунок 5, а). Концентрационная зависимость электропроводности композиционного материала была достаточно точно описана формулой  $\sigma_{dc}(p) = \sigma_0 (p-p_c)^t$  при индексе  $t = 2,25$ , который определяет размерность системы. При этом для трехмерного распределения наполнителя характерно  $t = 1.6 \div 2$ , а для двумерного –  $t = 1 \div 1.3$ . Расхождения в значениях индекса свидетельствует о сложном механизме переноса носителей заряда в исследуемом материале.

Исследование импеданса образцов композиционного материала (рисунок б) показало, что в образцах наблюдается активно-емкостной характер нагрузки.

Это может свидетельствовать о том, что часть углеродных нанотрубок в полимерной матрице отделены друг от друга тонкой диэлектрической прослойкой и не имеет непосредственного контакта, т.е. образуют подобие конденсатора.

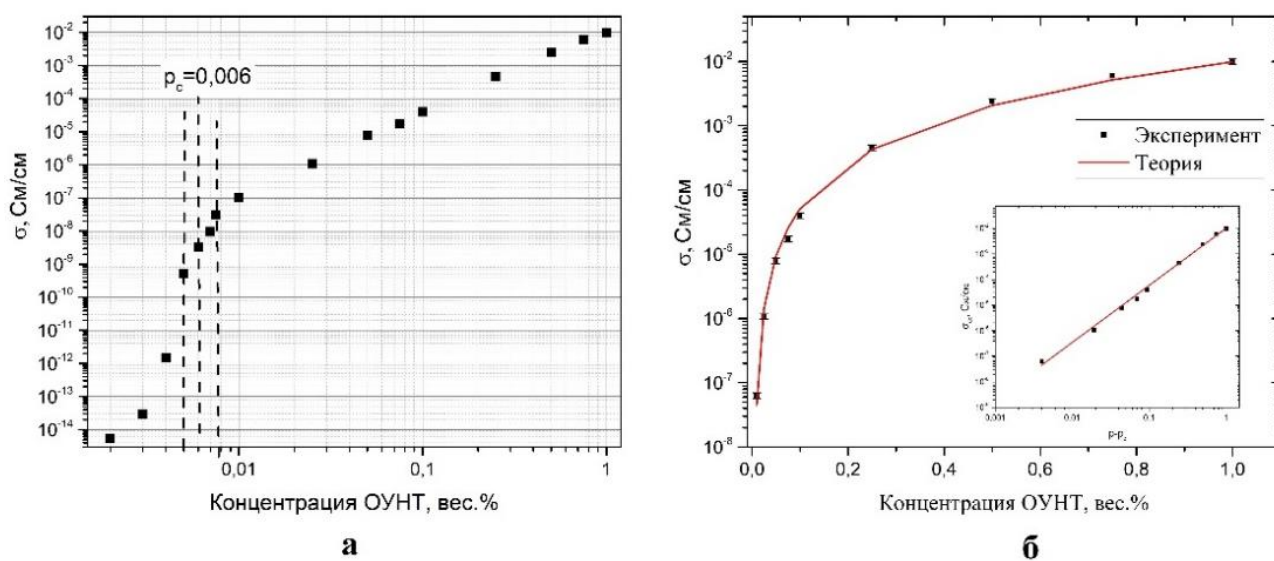


Рисунок 5 – Концентрационные зависимости электропроводности образцов композиционного материала: *а* – с указанием порога перколяции; *б* – экспериментальные и расчетные данные

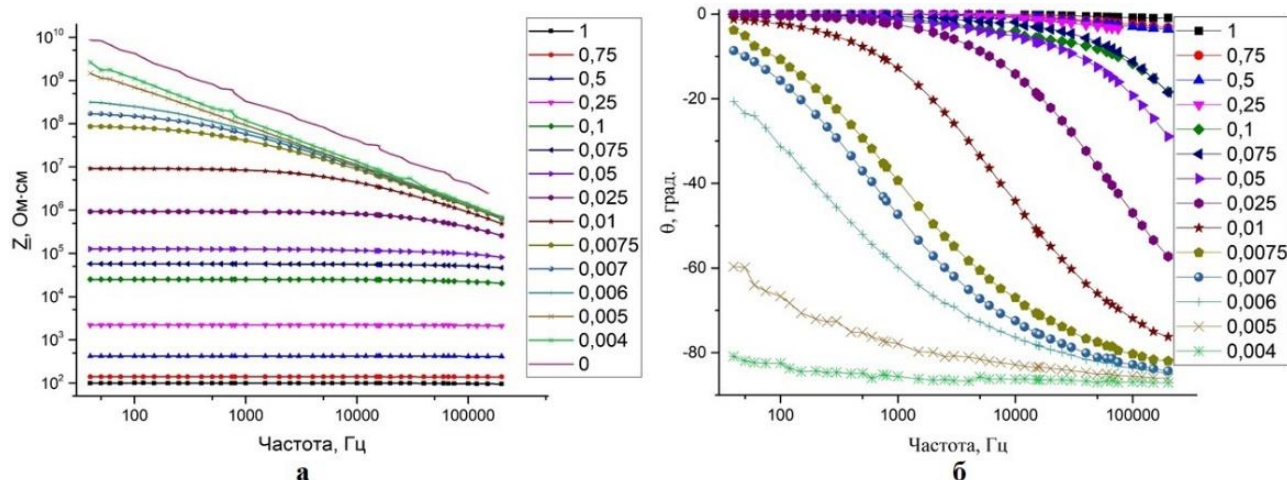


Рисунок 6 – Частотная зависимость импеданса (*а*) и сдвига фазы (*б*) образцов композиционного материала с концентрацией ОУНТ 0-1 вес.%

Для определения механизмов переноса носителей заряда в исследуемом материале были проведены исследования температурных зависимостей электропроводности образцов композиционного материала с концентрацией ОУНТ 0,1 вес.% и 1 вес.% при температурах от 4,2 К до 280 К (Рисунок 7). Из полученных температурных зависимостей электропроводности видно, что электропроводность образцов экспоненциально убывает по мере снижения температуры, что может свидетельствовать об активационной температурной зависимости электропроводности.

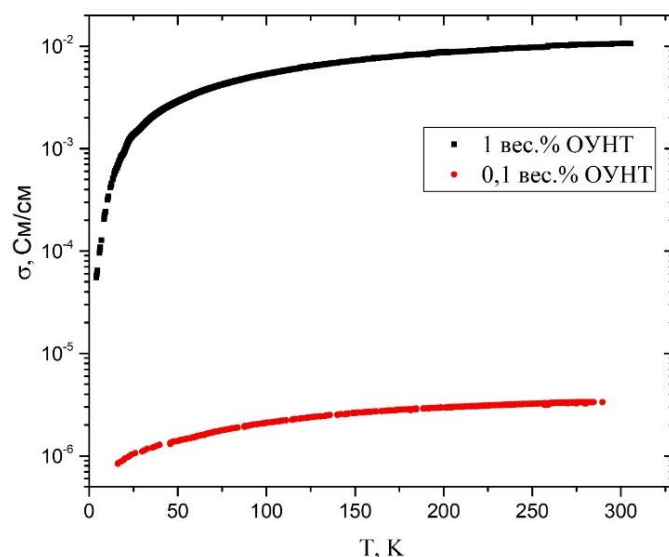


Рисунок 7 – Температурная зависимость электропроводности образцов композиционного материала с концентрациями ОУНТ 1 и 0,1 вес.%.

Анализ температурных зависимостей электропроводности образцов композиционного материала позволил установить, что перенос носителей заряда в образцах осуществляется по механизму туннелирования индуцированного флуктуациями (Fluctuation induced tunneling) (рисунок 8).

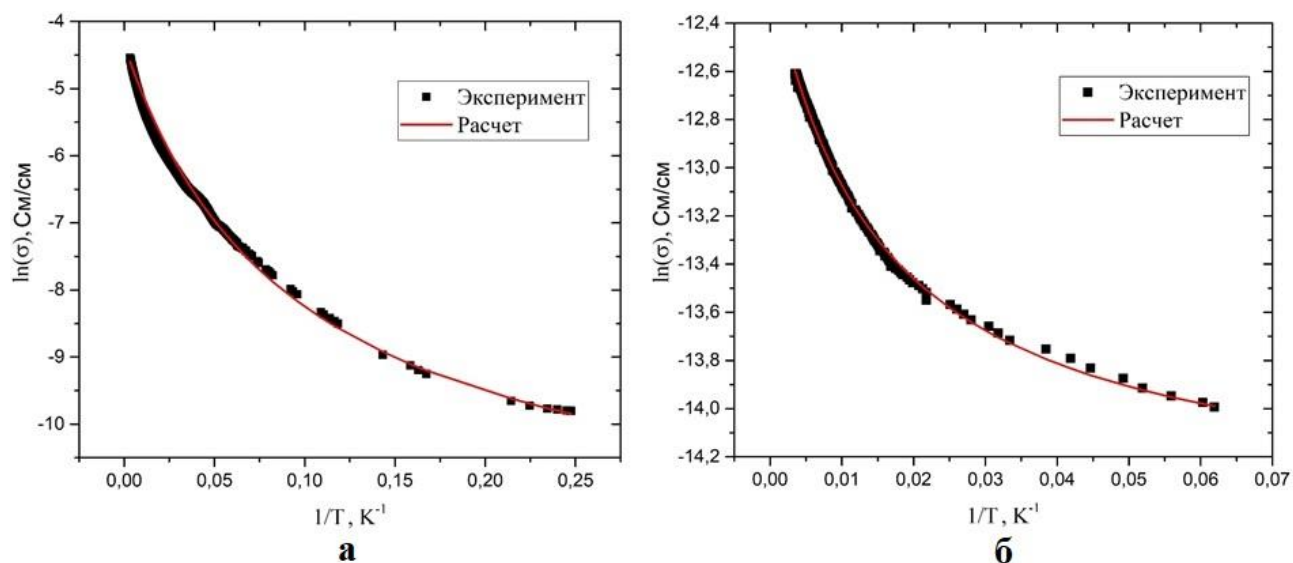


Рисунок 8 – Экспериментальные и рассчитанные температурные зависимости электропроводности образцов композиционного материала с концентрацией ОУНТ 1 вес.% (а) ( $T_1=80\text{K}$ ,  $T_0=10,5\text{K}$ ,  $E_0=9\cdot 10^{-4}$  эВ) и 0,1 вес.% (б) ( $T_1=149\text{K}$ ,  $T_0=66\text{K}$ ,  $E_0=56,9\cdot 10^{-4}$  эВ)

Для описания температурных зависимостей электропроводности образцов композиционного материала была использована формула для случая, когда между проводящими частицами, отделенными друг от друга диэлектрической прослойкой, формируется параболический потенциальный барьер:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{T_1}{T_0+T}\right) \quad (1)$$

где  $\sigma_0$  – функция, слабо зависящая от температуры;  $T_0$  – является аналогом энергии активации и соответствует энергии барьера  $E_0 \sim k_B T_0$ ;  $T_1$  – характеристическая температура, при которой возможен перенос носителей заряда за счет надбарьерной проводимости. Выше  $T_0$  наблюдается флуктуационное туннелирование.

Данный механизм переноса носителей заряда наблюдается в материалах, в которых проводящие области с делокализованными носителями заряда разделены тонкими барьерами, через которые происходит квантовое туннелирование. Эффект тепловых флуктуаций заключается в том, что повышение температуры приводит к увеличению количества электронов с более высокой энергией, для которых высота туннельного барьера меньше и соответственно выше вероятность туннелирования. То есть тепловые флуктуации увеличивают туннельный транспорт, а при достаточно высоких температурах транспорт осуществляется за счёт термической активации носителей – надбарьерного прохождения. Неоднородность распределения носителей заряда на границах с диэлектриком вызывает флуктуации напряжения между отделенными друг от друга диэлектрической прослойкой углеродными нанотрубками.

Для исследования влияния внешних электрических полей, прикладываемых в процессе формирования композиционного материала, на морфологию и электропроводящие свойства композиционного материала на основе эпоксидной смолы и углеродных нанотрубок отверждение образцов происходило в специальной ячейке с электродами в переменном или постоянном электрическом поле.

Исследование электропроводности образцов композиционного материала, отвержденных во внешнем электрическом поле, позволило оценить изменение их электропроводности в зависимости от напряженности и частоты электрического поля и концентрации углеродных нанотрубок в полимерной матрице. На рисунке 9 представлена электропроводность образцов композиционного материала с различной концентрацией ОУНТ, отвержденных в постоянном (рисунок 9, а) и переменном (рисунки 9, б и в) электрических полях относительно электропроводности образцов, отвержденных без поля. Полученные результаты свидетельствуют о том, что электропроводность композиционного материала возрастает при отверждении в электрических полях, и эффективность поля в увеличении электропроводности возрастает при больших напряженностях и частотах внешнего поля [4]. Кроме того, можно заметить, что по мере уменьшения концентрации ОУНТ в полимерной матрице возрастает и эффективность внешнего электрического поля в увеличении электропроводности композиционного материала.

Если сравнить значения электропроводности образцов композиционного материала, отверждённых при одинаковой напряжённости в постоянном электрическом поле и переменном с частотой 1 МГц (рисунок 9), то можно заметить, что переменное электрическое поле по сравнению с постоянным является более эффективным средством выстраивания в диэлектрической среде перколяционной структуры.

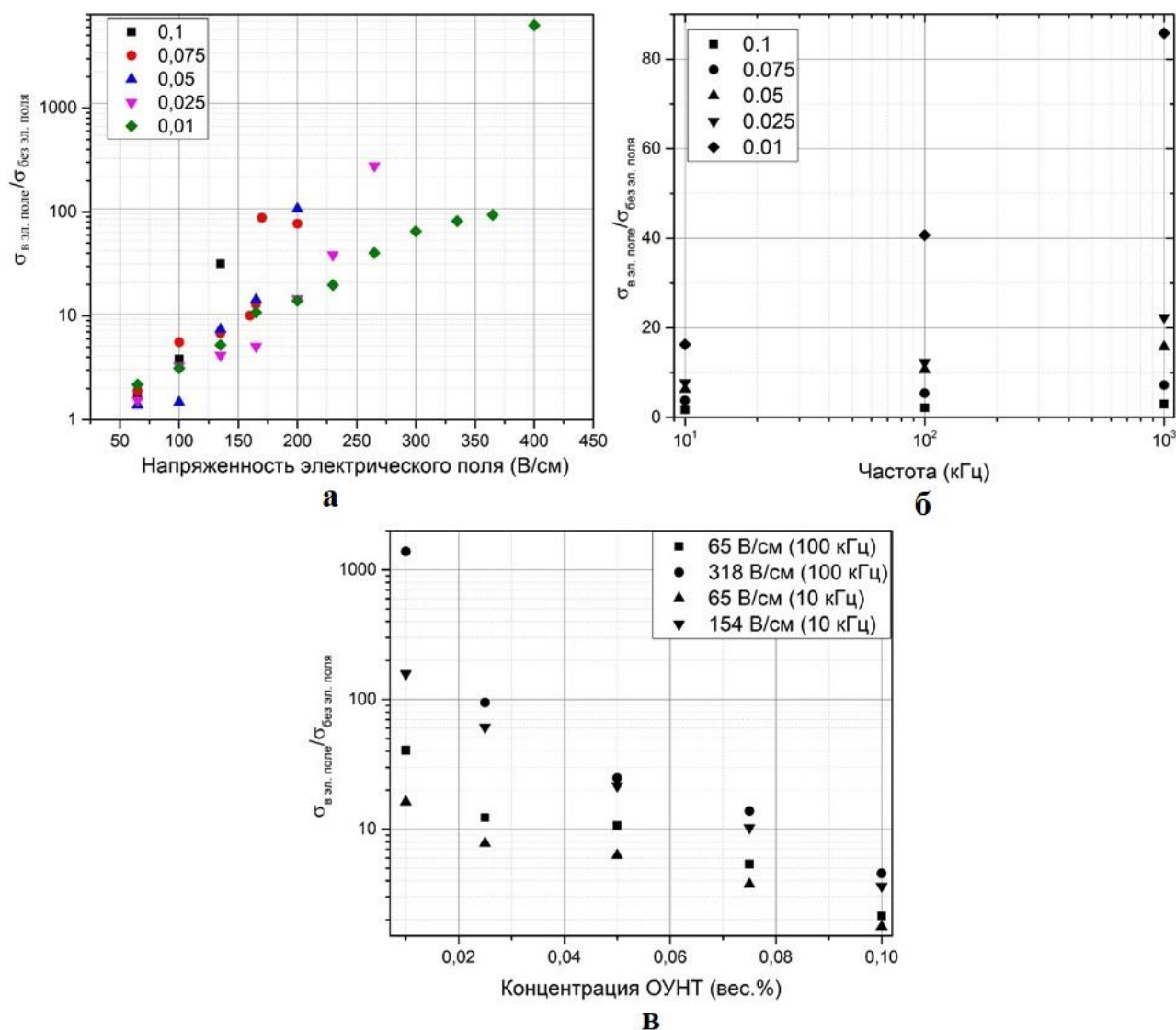


Рисунок 9 – Зависимость  $\sigma_{в\ эл. поле} / \sigma_{без\ эл. поля}$  образцов композиционного материала после отверждения: а – от величины приложенного в ходе отверждения постоянного электрического поля; б – от частоты приложенного в ходе отверждения переменного напряжения; в – в переменном электрическом поле с различной частотой и напряжением

Методом оптической микроскопии было обнаружено, что образцы, отвержденные в электрическом поле, демонстрируют наличие преимущественной ориентации углеродных нанотрубок в направлении внешнего поля. На рисунке 10 представлены микрофотографии образцов, отверждённых без воздействия электрического поля и отвержденных в DC и AC полях.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что электропроводность композиционного материала возрастает при отверждении в электрических полях, и эффективность поля в улучшении электропроводности возрастает при больших напряженностях и частотах внешнего электрического поля [4].

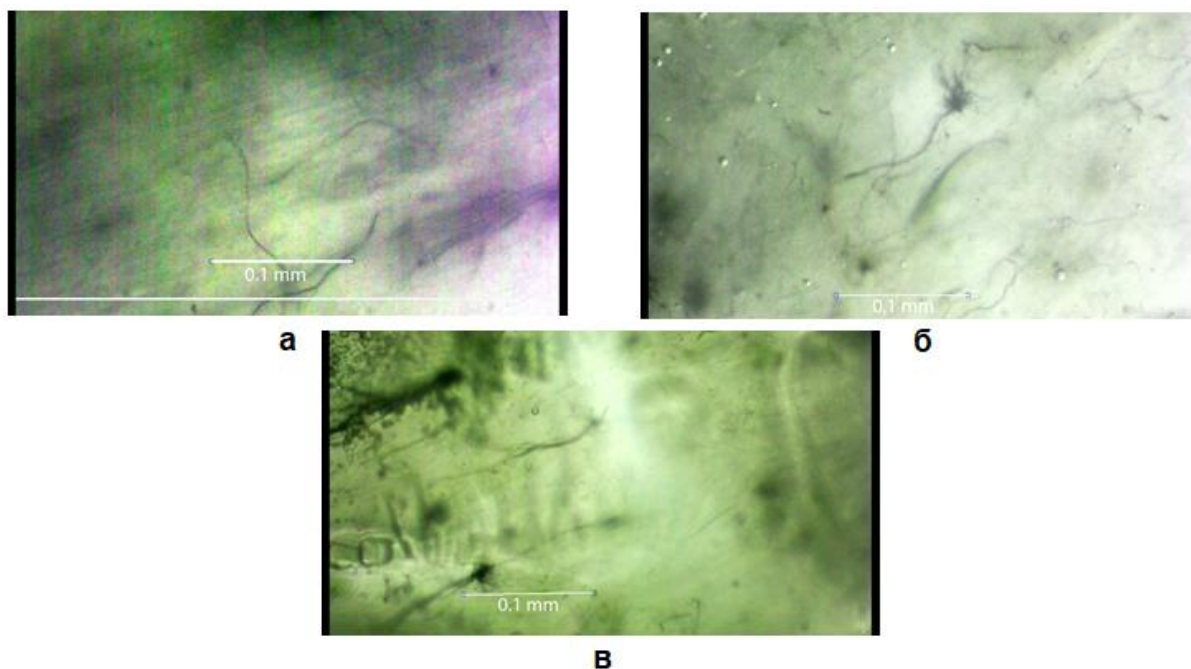


Рисунок 10 – Микрофотографии образцов, отверждённых без воздействия электрического поля (а), в DC-поле 235 В/см (б) и AC-поле 10 кГц 154 В/см (в)

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработана оригинальная методика одностадийной термохимической обработки углеродных нанотрубок для очистки и функционализации углеродных нанотрубок для их последующего введения в полимерную матрицу и получения электропроводящих композиционных материалов.

2. Обнаружено, что в образцах композиционного материала на основе ЭД-20 и углеродных нанотрубок, обработанных в смесях  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ , электропроводность ниже, чем у образцов на основе необработанных нанотрубок, а у образцов, обработанных в смесях  $\text{HNO}_3:\text{HCl}$  и  $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2$ , выше при одинаковых концентрациях наполнителя в полимерной матрице.

3. Разработана оригинальная методика введения углеродных нанотрубок в полимерную матрицу для получения электропроводящих композиционных материалов, которая, в отличие от существующих способов (введение углеродных нанотрубок в виде порошка или в виде дисперсий в растворителе), заключается во введении в полимерную матрицу пасты (нанотрубки/растворитель), получаемую путем фильтрации однородной дисперсии углеродных нанотрубок в растворителе.

4. Установлено, что образцы композиционного материала на основе ЭД-20 и углеродных нанотрубок имеют порог перколяции равный 0,006 вес.% ОУНТ. Установлено, что углеродные нанотрубки в полимерной матрице преимущественно отделены друг от друга диэлектрической прослойкой, и перенос носителей заряда в образцах осуществляется в соответствии с моделью туннелирования, индуцированного тепловыми флуктуациями. Эффект тепловых флуктуаций заключается в увеличении вероятности туннельного транспорта носителей заряда между углеродными нанотрубками, отделенными



диэлектрической прослойкой, за счет создания неоднородности распределения носителей заряда на границах с диэлектриком и появления флуктуаций напряжения между нанотрубками.

5. Установлено что в процессе формирования композиционного материала воздействие электрического поля приводит к перераспределению углеродных нанотрубок в полимерной матрице и их переориентации вдоль направления электрического поля, что приводит к увеличению электропроводности композиционного материала.

Задача, поставленная в диссертационной работе, решена. Исследуемое направление имеет перспективы дальнейшего научного развития в области разработки проводящих лаков, красок, материалов для 3D-печати (фотополимеры, экструзионные термопласты), а также прозрачных проводящих полимерных композиционных материалов

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

*Статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и SCOPUS и приравненных к публикациям в изданиях, входящих в перечень ВАК*

1. Garipov, R.R. Effect of thermochemical treatment on the state of SWNT and on the electrical conductivity of epoxy-SWNT composites / R.R. Garipov, S.M. Khantimerov, S.G. L`vov et al. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2021. – Vol. 29. – No. 4. – P. 251-257.

2. Suleimanov, N.M. Structural and electrochemical properties of lithiated conical carbon nanotubes as anode materials for lithium-ion accumulating systems / N.M. Suleimanov, S.M. Khantimerov, K. Kierzek, V.A. Shustov, R.R. Garipov, R.R. Fatykhov, V.L. Matukhin. // International Journal of Materials Research. – 2019. – Vol. 110. – No. 10. – P. 931-935.

3. Garipov R.R. Investigation of the Carbon Nanotubes Functionalization Effect on the Composite Material Conductive Properties / R.R. Garipov, S.M. Khantimerov, N.M. Suleimanov // Advanced Materials and Technologies. – 2020. – Vol. 1. – No. 17. – P. 64-67. (Отечественное издание МБД)

4. Garipov, R.R. Electrical properties of low-doped carbon nanotubes/epoxy resin composite material cured in an electric field / R.R. Garipov, S.G. L`vov, S.M. Khantimerov, N.M. Suleimanov // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2022. – Vol. 30. – No. 1. – P. 113-118.

*Статьи в прочем рецензируемом научном издании*

5. Гарипов, Р.Р. Исследование электропроводности композиционного материала, легированного модифицированными одностенными углеродными нанотрубками / Р.Р. Гарипов, С.М. Хантимеров, В.А. Шустов и др. // Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского. Ежегодник. – 2020. – Т. 2019. – С. 83-86.

6. Гарипов, Р.Р. Электрические свойства композиционного материала на основе углеродных нанотрубок и эпоксидной смолы, отверждённого в

электрическом поле / Р.Р. Гарипов, С. Г. Львов, С. М. Хантимеров, и др. // Казанский физико-технический институт имени Е.К Завойского. Ежегодник. – 2022. – Т. 2021. – С. 78-82.

*В тезисах международных и всероссийских научных конференций*

7. Гарипов, Р.Р. Исследование влияния термохимической обработки на структуру одностенных углеродных нанотрубок / Р.Р. Гарипов, С.М. Хантимеров, Н.М. Сулейманов и др. // Новые материалы и перспективные технологии: Материалы четвертого междисциплинарного научного форума с международным участием, Москва, 27 – 30 ноября 2018 г. – Россия, 2019 г. – С. 120–124.

8. Гарипов, Р.Р. Исследование влияния функционализации углеродных нанотрубок на электропроводящие свойства полимерного композита на их основе / Р.Р. Гарипов, С.М. Хантимеров, Н.М. Сулейманов и др. // Новые материалы и перспективные технологии: Материалы пятого междисциплинарного научного форума с международным участием, Москва, 30 октября – 1 ноября 2019 г. – Россия, 2019 г. – С. 99-104.

9. Гарипов, Р.Р. Исследование электропроводящих и экранирующих свойств композитов на основе эпоксидной смолы и функционализированных углеродных нанотрубок / Р.Р. Гарипов, С.М. Хантимеров, Н.М. Сулейманов // Тинчуринские чтения – 2020: Энергетика и цифровая трансформация: Материалы международной молодежной научной конференции, Казань, 28-29 апреля 2020 г. – Россия, 2020 г. – С. 307-310.

10. Khantimerov, S.M. Electrical properties of low-doped carbon nanotubes/epoxy resin composite material cured in an electric field / S.M. Khantimerov, R.R. Garipov, S.G. L`vov et al. // Advanced Carbon Nanostructures (ACNS): Book of Abstracts of the 15th International Conference, Saint-Petersburg, 28 June – 2 July 2021. – Russia, 2021. – P. 127.

11. Электропроводность композиционных материалов на основе полимеров, легированных углеродными нанотрубками / Р.Р. Гарипов, С.М. Хантимеров, С.Г. Львов и др. // Фазовые переходы и неоднородные состояния в оксидах: Материалы международного семинара, Казань, 4-8 июля 2022 г. – Россия, 2022 г. – С. 84.

---

Подписано в печать 06.02.2024.  
Формат 60x84<sup>1/16</sup>. Печать цифровая.  
Усл. печ. 1,1 л. Печ. 1,19 л. Тираж 100. Заказ № 16.

420111, Казань, Дзержинского, 9/1. Тел. сот.:8-9172-64-84-83

Отпечатано с готового оригинал-макета  
в редакционно-издательском центре «Школа»

E-mail: ric-school@yandex.ru

---